

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月20日

出願番号
Application Number: 特願2003-077971
[ST. 10/C]: [JP2003-077971]

REC'D 13 MAY 2004
WIPO PCT

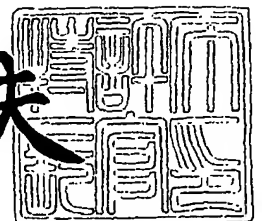
出願人
Applicant(s): 矢崎総業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P044220

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 番地 矢崎部品株式会社内

 【氏名】 加藤 孝幸

【発明者】

 【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1 - 1 4 長崎大学内

 【氏名】 江頭 誠

【発明者】

 【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1 - 1 4 長崎大学内

 【氏名】 清水 康博

【発明者】

 【住所又は居所】 長崎県長崎市文教町 1 - 1 4 長崎大学内

 【氏名】 兵頭 健生

【特許出願人】

 【識別番号】 000006895

 【氏名又は名称】 矢崎総業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002922

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス中空粒子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成される中空構造をなし、かつ平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で、破断強度が $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 以上であることを特徴とするセラミックス中空粒子。

【請求項2】 前記多孔質殻層の平均厚みが、 $2 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス中空粒子。

【請求項3】 前記セラミックス粉末が、粒径及び／または種類の異なる粉末からなる混合粉末であることを特徴とする請求項1または2記載のセラミック中空粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成される中空構造をなすセラミックス中空粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、材料の軽量化や強度の増強等を目的として、金属等の母材にセラミックス粒子を分散させた複合材料が広く使用されている。また、今日では、さらなる軽量化のために、セラミックス粉末同士が結合して略球状の多孔質殻層を形成し、内部を中空としたセラミックス中空粒子も使用されるようになってきている。

【0003】

このセラミックス中空粒子は、芯材となる大径の樹脂粉末の全面を、樹脂粉末よりも小径のセラミックス粉末からなる粉末層で被覆した前駆体を形成し、前駆体から樹脂粉末を除去するとともに、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層を形成して一般に得られる。例えば、吸水膨潤した高吸水性ポリマー粉末と、セラミックス粉末とを接触させて高吸水性ポリマー粉末の全表面にセラミックス

粉末による粉末層を形成して前駆体とし、この前駆体を高温乾燥あるいは焼成することにより高吸水性ポリマーを除去して中空構造としたセラミックス中空粒子が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】

特開平10-258223号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の製造方法では、図5に模式的に示すように、樹脂粉末10の表面にセラミックス粉末11が付着しているだけであるため、高温乾燥や焼成の際に、セラミックス粉末11が樹脂粉末10から容易に剥がれ落ち、粉末層を均一に保持し難いという問題がある。しかも、高温乾燥や焼成により樹脂粉末10が熱膨張したり、気化したりするため、セラミックス粉末11が外方に向かう圧力を受けて粉末層が崩壊し易くなる。このようなセラミックス粉末11の剥離や粉末層の崩壊の結果、均質な多孔質殻層が形成されず、セラミックス中空粒子の強度低下を招いている。

【0005】

また、今日では、軽量化をさらに進めるために、粒径が $100\mu\text{m}$ 以下、更には $20\mu\text{m}$ 以下という微細なセラミックス中空粒子への要望も高くなってきており、そのためには数 μm あるいはサブミクロンオーダーのセラミックス微粉末の使用が余儀なくされる。しかし、このようなセラミックス微粉末による均一な粉末層を維持し、良好な多孔質殻層を形成するのは、さらに困難を極める。

【0006】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、セラミックス粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殻層を有するセラミックス中空粒子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成される中空構造をなし、かつ平均粒径が $10\sim 100\mu\text{m}$ で、破断

強度が $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 以上であることを特徴とするセラミックス中空粒子を提供する。

【0008】

上記において、特に、前記多孔質殻層の平均厚みが $2 \sim 60 \mu\text{m}$ であること、並びに前記セラミックス粉末が粒径及び／または種類の異なる粉末からなる混合粉末であることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

【0010】

本発明のセラミックス中空粒子は、セラミックス粉末同士が結合して多孔質殻層を形成して中空構造を形成したものであるが、多孔質殻層を均質で厚く形成し、高強度にするために、以下に示す方法で製造される。

【0011】

製造は、図1に示す構成の圧接混合装置1を用いて行う。この圧接混合装置1は、回転自在でドラム状を呈するチャンバ2の中心軸に、インナー3とスクレーパー4とを所定距離において配設し、セラミックス粉末と樹脂粉末との混合粉体5を投入し、チャンバ2を回転させる構成とされている。インナー3は、混合粉体5の取り入れ及び送り出しを円滑に行えるように、チャンバ2の内壁と対向する側の面が断面略半円状を呈しており、またチャンバ2の内壁との間で僅かな隙間を形成している。このような構成の圧接混合装置1として、例えばメカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製AM-15F）が知られている。

【0012】

上記の圧接混合装置1では、混合粉体5を投入してチャンバ2を高速で矢印方向に回転させることにより、混合粉体5が遠心力によりチャンバ2の内壁に押し付けられ、次いでインナー3とチャンバ2の内壁との隙間を通過する際に剪断力により樹脂粉末10とセラミックス粉末11とが相互に押し付け合い（圧接）、セラミックス粉末11の一部が樹脂粉末10の表面に埋め込まれる。そして、インナー3を通過した混合粉体5はスクレーパー4により削り取られ、同様のプロ

セスが繰り返し行われ、最終的に、図2に示したように、樹脂粉末10の全表面を覆うようにセラミックス粉末11の一部が埋め込まれた前駆体を得られる。このような埋め込み状態を有する前駆体は、その後の焼成や高温乾燥の際にセラミックス粉末11が樹脂粉末10から剥れ落ちることがなく、被覆状態を良好に維持したままセラミックス粉末同士が結合し、セラミックス粉末11からなる均質で厚い、強固な多孔質殻層が形成される。尚、セラミックス粉末11の樹脂粉末10への埋込量としては、高温乾燥や焼成の際の剥離防止をより確実にするために粉末体積の50～80%程度が好ましく、処理時間やチャンバ2の内壁とインナー3との隙間を適宜調整する。

【0013】

上記の圧接混合に際して、チャンバ2を加熱してもよい。加熱により樹脂粉末10が軟化し、セラミックス粉末11が埋め込み易くなる。但し、インナー3による押圧作用により若干発熱するため、特に時間の短縮等の必要がない場合には、常温で行うことができる。

【0014】

また、混合粉末5における樹脂粉末10とセラミックス粉末11との混合比は特に制限されるものではなく、それぞれの粒径にもよるが、例えば樹脂粉末10とセラミックス粉末11とを重量比で等量ずつ投入すればよい。

【0015】

上記の圧接混合により得られた樹脂粉末10とセラミックス粉末11との前駆体を、次いで高温乾燥または焼成し、樹脂粉末10を消失させるとともに、セラミックス粉末11同士を結合させる。高温乾燥は、樹脂粉末10が高吸水性樹脂である場合に採用され、例えば赤外線やマイクロ波等を照射することにより実施できる。一方、焼成は、樹脂粉末10が高吸水性樹脂であっても、他の樹脂であっても適用することができる。それぞれの処理条件は、樹脂粉末10が完全に消失させるのに十分な温度、時間を、樹脂の種類に応じて適宜設定する。また、焼成の場合は、セラミックス粉末11同士を焼結させてより強固な多孔質殻層を形成することができる。従って、焼成条件は、セラミックス粉末11の種類に応じて、その焼成温度や焼成時間を適宜設定する。

【0016】

上記高温乾燥または焼成により本発明のセラミックス中空粒子が得られるが、高温乾燥または焼成に際してセラミックス粉末11が樹脂粉末10から剥がれ落ちることがないことから、均質で厚く、強固な多孔質殻層が形成される。具体的には、後述する実施例にも示すように、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の微粉末であり、多孔質殻層の平均厚が $2 \sim 60 \mu\text{m}$ と厚く、破断強度で $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 以上の高強度となる。また、平均粒径については、樹脂粉末10の粒径により調整することができる。

【0017】

尚、本発明において、樹脂粉末10及びセラミックス粉末11の種類には制限がないが、使用可能な樹脂及びセラミックスをそれぞれ以下に例示する。

【0018】

高吸水性樹脂として、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、架橋ポリビニルアルコール変性物、部分中和ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋体、エチレン-ビニルアルコール系重合体等が挙げられる。また、特公昭49-43395号公報、特公昭53-46199号公報、特公昭55-21041号公報、特公昭53-13495号公報、特公昭55-19243号公報、特公昭60-25045号公報、特開昭54-20093号公報、特開昭55-84304号公報、特開昭56-91837号公報、特開昭56-93716号公報、特開昭56-161408号公報、特開昭58-71907号公報、特開昭56-36504号公報、特開昭57-21405号公報、特開昭61-87702号公報、特開昭61-157513号公報、特開昭62-62807号公報、特開平2-49002号公報等に記載の高吸収性樹脂、さらには特開昭58-180233号公報、特開昭58-117222号公報、特開昭58-42602号公報等に記載の加工処理された高吸水性樹脂も使用できる。

【0019】

また、高吸水性樹脂以外の樹脂としては、球状高分子であるポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン等を使用することができる。

【0020】

一方、セラミックスとしては、各種の酸化物や窒化物、炭化物が一般的である。一般鉱物であってもよく、例えばシャモット、珪砂、陶石、長石、ムライト、コーディエライト、アパタイト、スラグ、シラス、フライアッシュ等を使用することができる。また、セメント類も使用可能であり、例えばポルトランドセメント、アルミナセメント、急硬高強度セメント、膨張セメント、酸性リン酸塩セメント、コロイドセメント、焼セッコウ、石灰スラグセメント、高炉セメント、高硫酸塩スラグセメント、キーンズセメント、石灰シリカセメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、ケイ酸ナトリウム系セメント、ケイ酸カリウム系セメント、水ガラス、オキシクロライドセメント、リン酸セメント等が挙げられる。

【0021】

セラミックス中空粒子の粒径は、特に制限されるものではないが、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が適当である。

【0022】

また、セラミックス粉末は組成の異なる複数種を併用することもでき、さらに粒径の異なる複数種を併用することもできる。特に、粒径の異なる複数種を併用した場合、樹脂粉末10との圧接混合の際に大径粉末の隙間に小径粉末が入り込み、より緻密な多孔質殻層を形成することができる。尚、粒径の異なる複数種を併用する場合、小径粉末を大径粉末に対して重量比で10分の1（10重量%）～20分の1（5重量%）程度にすることが適当である。

【0023】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0024】

メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製AM-15F）に、平均

粒径 $10\ \mu\text{m}$ に分級されたポリメチルメタクリレート粉末と、平均粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ に分級されたアルミナ粉末とを等重量ずつ、さらに平均粒径 $0.011\ \mu\text{m}$ に分級されたシリカ粉末をアルミナ粉末の 5 重量% の重量比となるように投入し、チャンバを $2500\ \text{rpm}$ で、30 分間回転させた。そして、得られた前駆体を 700°C に加熱された電気炉に入れてポリメチルメタクリレートをガス化させ、引き続き約 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 1600°C まで昇温した後、 1600°C にて 3 時間保持し、次いで $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で室温まで冷却した。

【0025】

生成物を電子顕微鏡で観察したところ、粒径が $10\sim 100\ \mu\text{m}$ で、厚さ $2\sim 51\ \mu\text{m}$ の多孔質殻層からなる真球に近い中空粒子 (Al_2O_3 95 重量% - SiO_2 5 重量%) が得られた。

【0026】

そして、得られた中空粒子について、図 3 に示す測定装置 20 を用いて多孔質殻層の破断強度を測定した。図示される測定装置 20 は、台座 21 の所定位置に中空粒子 30 を 1 個装填し、この中空粒子 30 に直径 $2\ \text{mm}$ の六角形の平面を有する六角レンチ 22 を載置し、六角レンチ 22 に接続するプッシュブルゲージ 23 により $2\ \mu\text{m}/\text{秒}$ の荷重で垂直方向に加圧する構成となっており、中空粒子 30 が破壊したときの荷重を破断強度として求めた。結果を図 4 に本発明品として示す。

【0027】

また、比較のために、下記に示す組成及び粒径を有するアルミナバブル（昭和電工（株）製）、フライアッシュ（Microsphere 社製「TV09」）及びシラスバールン（宇部興産（株）製「テラバールン A」）について、同様にして破断強度を測定した。結果を図 4 に示す。

【0028】

【表 1】

		アルミナバブル	フライアッシュ	シラスバルーン
粒径 (μm)		400 ~ 1600	100 ~ 200	10 ~ 100
組成 (重量%)	Al_2O_3	99.1	54	15
	SiO_2	0.6	36	80
	他成分	0.3	10	5

【0029】

図 4 から、本発明品は破断強度が $5 \times 10^4 \text{MP}$ 以上の高強度を有しているのに対し、他の中空粒子では最大でもフライアッシュの $4 \times 10^3 \text{MP a}$ であり、ほぼ 10 分の 1 の強度しか無いことがわかる。

【0030】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、セラミックス粉末同士の結合力が強く、均質で厚い多孔質殻層を有し、 $5 \times 10^4 \text{MP a}$ 以上の破断強度を有する高強度のセラミック中空粒子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のセラミックス中空粒子の製造に好適な製造装置の構成を説明する模式図である。

【図 2】

図 1 に示す製造装置により得られる、樹脂粉末とセラミックス粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

【図 3】

実施例において、中空粒子の多孔質殻層の破断強度を測定するために用いた測定装置を示す模式図である。

【図 4】

実施例で得られた、各中空粒子の破断強度の測定結果を示すグラフである。

【図 5】

従来のセラミックス中空粒子の製造方法を説明するための図であり、樹脂粉末とセラミックス粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

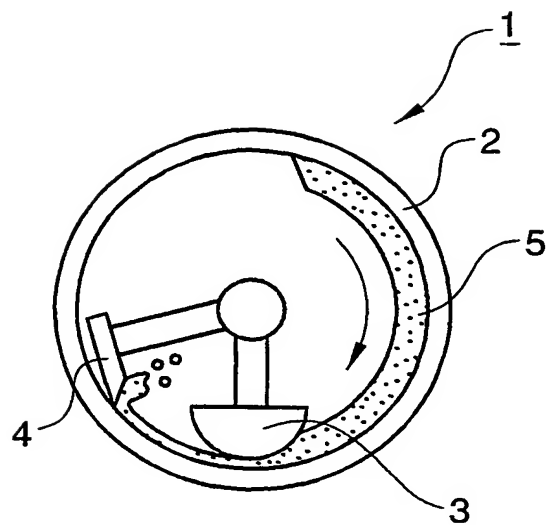
【符号の説明】

- 1 圧接混合装置
- 2 チャンバ
- 3 インナー
- 4 スクレーパー
- 5 混合粉末
- 1 0 樹脂粉末
- 1 1 セラミックス粉末
- 2 0 測定装置
- 2 1 台座
- 2 2 六角レンチ
- 2 3 プッシュブルゲージ
- 3 0 中空粒子

【書類名】

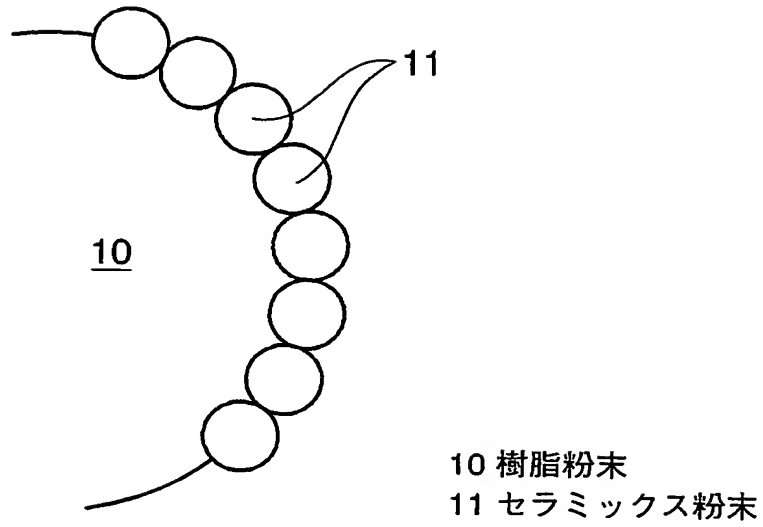
図面

【図 1】

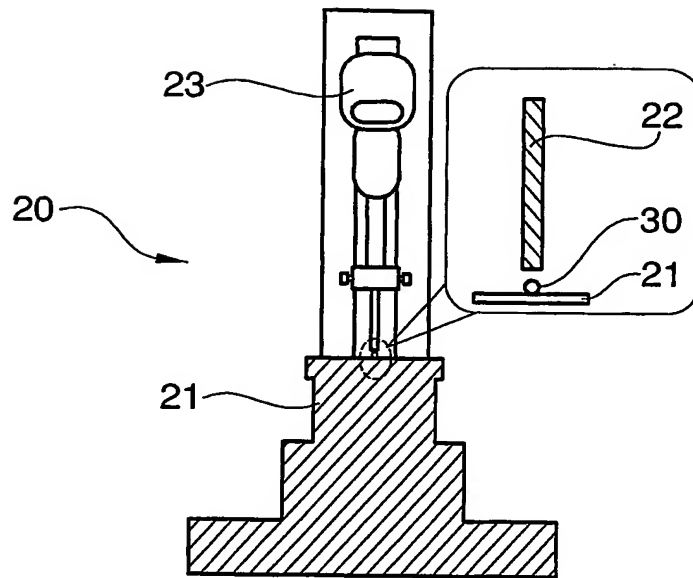


- 1 圧接混合装置
- 2 チャンバー
- 3 インナー
- 4 スクレーパー
- 5 混合粉末

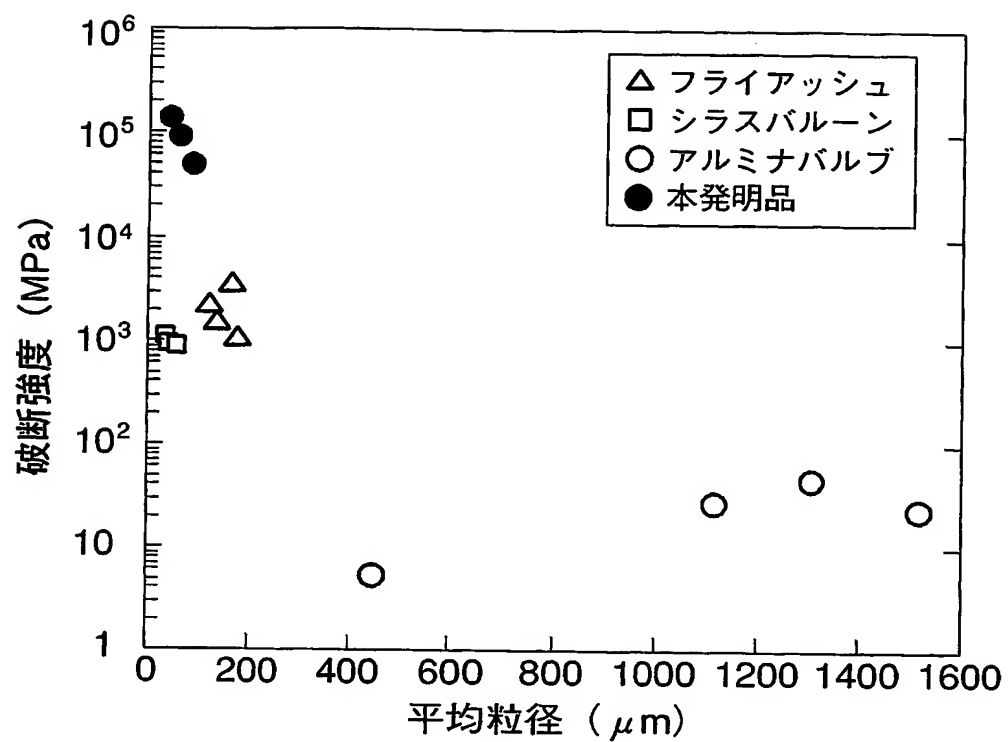
【図 2】



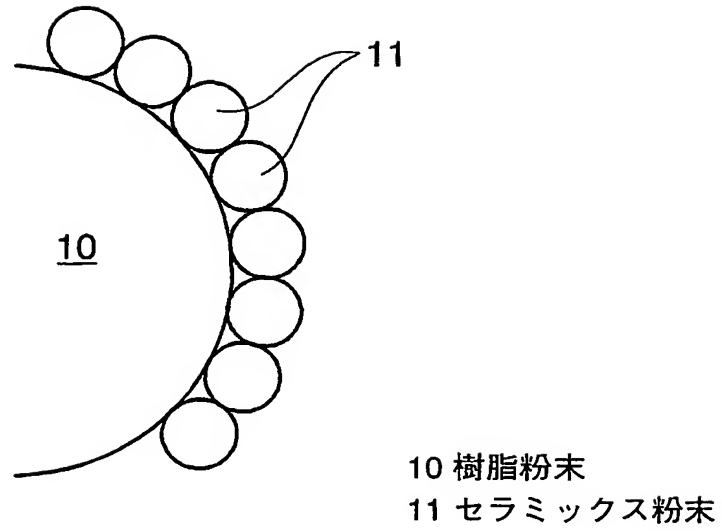
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セラミックス粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殻層を有するセラミックス中空粒子を提供する。

【解決手段】 セラミックス粉末同士が結合した多孔質殻層で形成される中空構造をなし、かつ平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で、破断強度が $5 \times 10^4 \text{MPa}$ 以上であることを特徴とするセラミックス中空粒子。

【選択図】 図4

特願 2003-077971

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000006895]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都港区三田1丁目4番28号

氏名

矢崎総業株式会社